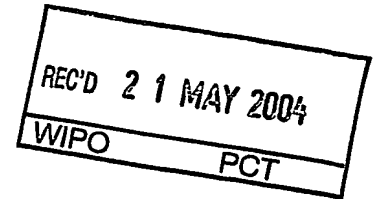


PCT/JP2004/005824
22. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

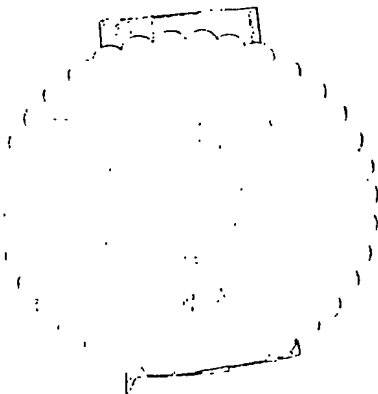
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-380777
[ST. 10/C]: [JP2003-380777]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

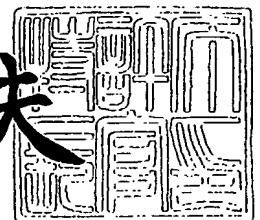
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)



2004年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3009527

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156440
【提出日】 平成15年11月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/468
C01F 23/04
C01F 11/02

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 梅田 鉄

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 渋谷 匠

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 内田 義男

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-121284
【出願日】 平成15年 4月25日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ペロブスカイト構造の a 軸と c 軸の長さ比 c/a が 1.008 以上であり、平均粒径を BET 比表面積から算出される BET 比表面積相当径で除した値が 1 以上 1.5 以下であることを特徴とするチタン酸バリウム粉末。

【請求項 2】

平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項 3】

軽装嵩密度が $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、重装嵩密度が $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項 1 または 2 に記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項 4】

粒子の平均密度が $5.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項 1～3 のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末。

【請求項 5】

チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物であって、焼成によりチタン酸バリウムを与える混合物をチタン酸バリウムが生成する温度以上で焼成することによるチタン酸バリウムの製造方法において、該混合物の焼成を、 200°C 以上であってチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選ばれる 1 種以上のハロゲンを含むする雰囲気中に曝露し、その後チタン酸バリウムが生成する温度以上においては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含有しない雰囲気中で加熱して行うことを特徴とするチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項 6】

ハロゲンを含有する雰囲気中における分子状ハロゲンまたはハロゲン化水素の含有量が合計で 0.5 体積% 以上 30 体積% 以下である請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

ハロゲンが塩素である請求項 5 または 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

ハロゲンを含有する雰囲気の圧力が大気圧であることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

焼成した後に得られた粉末を洗浄し、さらに塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含有しない雰囲気中で 800°C 以上 1100°C 以下の範囲の温度で保持して該粉末を再焼成することを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】チタン酸バリウム粉末およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン酸バリウム粉末およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸バリウムは高い誘電率を有するので、積層コンデンサに用いられている。

【0003】

チタン酸バリウムを用いた積層コンデンサは、チタン酸バリウムからなる誘電体層と、その誘電体層に電圧を印加するための電極層が交互に積層されてなる。そして、積層コンデンサは、チタン酸バリウム粉末の層と電極層の材料の粉末層を積層して焼結して製造されている。この電極層として、高価な白金族の金属が用いられているが、コスト削減のためにニッケルなどの安価な金属への変更が望まれている。しかし、ニッケルは融点が高いため、従来の焼結温度の1400℃程度よりも低い1200℃程度の温度で焼結させる必要があり、低温焼結性に優れ、比較的低い1200℃の温度で焼結しても理論密度の90%以上の高い密度を与えるチタン酸バリウム粉末が求められていた。

【0004】

チタン酸バリウム粉末としては、平均粒径が $0.88\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $2.2\text{m}^2/\text{g}$ （BET比表面積から算出されるBET比表面積相当径は $0.45\mu\text{m}$ となり、平均粒径をBET比表面積相当径で除した値は2.0となる。）、 c/a が1.0105であるチタン酸バリウム粉末が知られており、その製造方法として、四塩化チタン水溶液と塩化バリウム水溶液の混合物をシュウ酸水溶液に滴下し、得られた沈澱を取り出して乾燥後、空気雰囲気中において1060℃で保持して焼成することによる製造方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）が、得られたチタン酸バリウムの低温焼結性は十分ではなかった。

【0005】

【特許文献1】特開2002-53320号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、低温焼結性に優れたチタン酸バリウム粉末およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、低温焼結性に優れたチタン酸バリウム粉末およびその製造方法について鋭意検討した結果、ペロブスカイト構造のa軸とc軸の長さ比 c/a が一定の範囲であり、かつ、BET比表面積から算出されるBET比表面積相当径を求め、平均粒径をBET比表面積相当径で除した値が一定の範囲であるチタン酸バリウム粉末が、低温焼結性に優れることを見出した。さらに本発明者らは、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物であって、焼成によりチタン酸バリウムを生ずる混合物をチタン酸バリウムが生成する温度以上で焼成することによるチタン酸バリウムの製造方法において、該混合物の焼成を、一定の温度範囲のいずれかの温度において、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選ばれる1種以上のハロゲンを含む雰囲気中に曝露し、その後チタン酸バリウムが生成する温度以上においては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含まない雰囲気中で該混合物を加熱して行うことにより、低温焼結性に優れるチタン酸バリウム粉末が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、ペロブスカイト構造のa軸とc軸の長さ比 c/a が1.008以上であり、平均粒径をBET比表面積から算出されるBET比表面積相当径で除した値が1

以上1.5以下であることを特徴とするチタン酸バリウム粉末を提供する。また本発明は、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物であって、焼成によりチタン酸バリウムを与える混合物をチタン酸バリウムが生成する温度以上で焼成することによるチタン酸バリウムの製造方法において、該混合物の焼成を、200℃以上であってチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選ばれる1種以上のハロゲンを含む雰囲気中に曝露し、その後チタン酸バリウムが生成する温度以上においては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含まない雰囲気中で該混合物を加熱して行うことを特徴とするチタン酸バリウム粉末の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のチタン酸バリウム粉末は、低温焼結性に優れているので、電極層にニッケルなどの融点の低い安価な金属を用いた積層コンデンサを製造することができる。そして、本発明の製造方法によれば、低温焼結性に優れた本発明のチタン酸バリウム粉末を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のチタン酸バリウム粉末は、ペロブスカイト構造のa軸とc軸の長さ比 c/a が1.008以上であり、粉末のBET比表面積から算出されるBET比表面積相当径で平均粒径を除いた値（以下、「BET径比」ということがある。）が1以上1.5以下である。ここで、BET比表面積はBET1点法により測定することができ、平均粒径は、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置等により測定することができる。そして、BET径比の値は、粉末を構成する粒子が完全に均一な粒径の球形であった場合に理論上1となり、粒子同士の凝集が多くなると大きくなる。また、 c/a の値は結晶性が高い（結晶に欠陥が少ない）ほど高くなる。このような c/a が1.008以上であり、かつBET径比が1.5以下の場合に、チタン酸バリウム粉末は低温での焼結性に優れる粉末となることを本発明者らは見出したのである。BET径比は1.3以下が好ましく、1.2以下がさらに好ましい。

【0011】

また、平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ より小さい方が低温焼結性により優れるので好ましいが、 $0.05\mu\text{m}$ 未満となると粒子同士の凝集が強くなり、チタン酸バリウム粉末の低温焼結性が低下する傾向がある。

【0012】

さらに、一つひとつの粒子の密度の平均値が低い場合には、粒子内部に空隙を有しているか、水酸基を有している等の原因により低くなっている可能性があり、低温焼結性が低下する傾向があるので、粒子の平均密度は $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。粒子の平均密度は、ヘリウム置換型の真密度測定装置や精密ピクノメータにより測定することができる。

【0013】

加えて、チタン酸バリウム粉末の軽装嵩密度と重装嵩密度が高い方が、さらに低温焼結性に優れたチタン酸バリウム粉末となるので、軽装嵩密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、かつ重装嵩密度が $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるチタン酸バリウム粉末が好ましい。粉末の軽装嵩密度は、粉末を容器に充填し、「粉末質量/粉末体積」により算出され、重装嵩密度は、粉末を容器に充填した後、容器をタッピング（通常は3cm程度の高さから100回程度落下させて行う。）した後の「粉末質量/粉末体積」により算出される。

【0014】

次に、本発明の製造方法について詳細に説明する。

ペロブスカイト構造のa軸とc軸の長さ比 c/a が1.008以上であり、平均粒径をBET比表面積から算出されるBET比表面積相当径で除した値が1以上1.5以下である本発明のチタン酸バリウム粉末は、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物であっ

て、焼成によりチタン酸バリウムを与える混合物をチタン酸バリウムが生成する温度以上で焼成することによるチタン酸バリウムの製造方法において、該混合物の焼成を、200℃以上でチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選ばれる1種以上のハロゲンを含む雰囲気に曝露し、その後チタン酸バリウムが生成する温度以上においては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含まない雰囲気中で加熱して行うことにより製造することができることを本発明者らは見出した。

【0015】

本発明の製造方法においては、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を用いる。チタン化合物、バリウム化合物としては、酸化物、炭酸塩、水酸化物、水酸化物のゲル等を用いることができ、チタン化合物とバリウム化合物の混合物としてチタンとバリウムの複合化合物を用いることもできる。チタン化合物の具体例としては、例えば、二酸化チタン、四塩化チタン中和析出物（水酸化チタンまたは水酸化物のゲル）を挙げることができ、バリウム化合物の具体例としては、炭酸バリウム、水酸化バリウム、酢酸バリウムを挙げることができる。また、チタンとバリウムの複合化合物の具体例としては、例えば、酢酸チタニルバリウム四水和物等を挙げることができ、本発明においてはチタン化合物またはバリウム化合物として用いることができる。なお、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物には、得られるチタン酸バリウムの結晶性を向上させるため等の目的で、例えば、ホウ酸塩、アンモニウム塩からなるフラックスを含有させることができる。

【0016】

本発明の製造方法において、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物であって焼成によりチタン酸バリウムを与える混合物は、乾式または湿式の混合によりチタン化合物とバリウム化合物を混合して調製することができる。フラックスを同時に混合することもできる。また、該混合物を焼成前に予め粉碎することができる。混合および粉碎に用いることができる装置としては、工業的に通常用いられるボールミル、振動ミル、ヘンシェルミキサー、バーチカルグラニュレーター、ダイナミックミル等が挙げられる。微粒のチタン酸バリウムを得るためには、該混合物が微粒であることが好ましく、よって粉碎能力を有するボールミル、振動ミル等を用いることが好ましい。

【0017】

そして、本発明の製造方法は、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を該混合物がチタン酸バリウムとなる温度よりも高い温度で焼成することによるチタン酸バリウムの製造方法であり、本発明の製造方法においては、該混合物の焼成は、200℃以上であってチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において該混合物をハロゲンを含有する雰囲気に曝露して行う。本発明の方法においては、200℃以上であってチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において該混合物をハロゲンを含有する雰囲気に曝露すればよく、曝露する時間は通常は1分以上10時間以下であり、該温度範囲において該混合物がハロゲンに曝露されていない時間があってもよい。該混合物をハロゲン含有雰囲気に曝露する温度範囲は、300℃以上800℃以下の温度範囲が好ましく、500℃以上700℃以下の温度範囲がさらに好ましい。

【0018】

なお、本発明の製造方法において、ハロゲンとは、塩素、臭素およびヨウ素であり、塩素が好ましい。ハロゲンを含有する雰囲気中のハロゲンとしては、分子状ハロゲン、ハロゲン化水素、ハロゲン化合物の蒸気等が挙げられ、分子状ハロゲンとハロゲン化水素が好ましく、ハロゲン化水素がより好ましく、塩化水素がさらに好ましい。雰囲気中における分子状ハロゲンおよびハロゲン化合物の含有率は、0.5体積%以上50体積%以下が好ましく、より好ましくは1体積%以上30体積%以下、さらに好ましくは3体積%以上20体積%以下である。雰囲気中の分子状ハロゲンおよびハロゲン化合物以外のガスとしては、窒素、酸素、空気、アルゴン、またはそれらの混合ガス等を用いることができる。

【0019】

その後、該混合物がチタン酸バリウムとなる温度以上においては、該混合物を、上記ハ

ロゲンに加えてフッ素をも実質的に含まない雰囲気中において加熱して焼成を行う。該混合物がチタン酸バリウムとなる温度以上の温度で該混合物を加熱する時間は、通常は10分以上10時間以下である。本発明の製造方法の実施態様の一つとしては、チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を炉に設置して加熱を開始した後、500℃以上700℃以下の温度範囲において塩化水素含有雰囲気を炉内に導入して該混合物をハロゲン含有雰囲気に曝露させた後に加熱を続けながら700℃までに雰囲気を空気に置換し、引き続き加熱を続けながら該混合物がチタン酸バリウムとなる温度以上に空気雰囲気中で加熱して焼成を行うことによるチタン酸バリウムの製造方法を例示することができる。

【0020】

チタン化合物とバリウム化合物を含む混合物がチタン酸バリウムとなる温度は、熱分析(TG-DTA)等により求めることができる。チタン酸バリウムが生成する温度を熱分析により求める場合は、得られるチャートに現れるピーク温度を求めればよい。その温度は出発原料のバリウム化合物、チタン化合物によって異なるが、一般的には800℃を超え1000℃以下の温度範囲にある。

【0021】

焼成により生成するチタン酸バリウム粉末は、チタン酸バリウム粉末粒子の表面に焼成雰囲気のハロゲン化合物が付着していることがあるが、水を用いた洗浄により容易に除去することができる。洗浄に用いる水には、バリウムの溶出を少なくするために、炭酸塩が含まれていることが好ましい。

【0022】

焼成した後に得られた粉末を洗浄し、さらに塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含有しない雰囲気中で800℃以上1100℃以下の範囲の温度で保持して該粉末を再焼成することが好ましい。再焼成を行うときの雰囲気は、通常は空気が用いられる。

得られたチタン酸バリウム粉末を、さらに通常工業的に用いられる方法により洗浄、分級、粉碎することもできる。

【0023】

このようにして、比 c/a が1.008以上であり、かつ、BET径比が1以上1.5以下であるチタン酸バリウム粉末を製造することができる。また、本発明の製造方法により製造されたチタン酸バリウム粉末は、微粒であり、かつ一次粒子に分散が容易なチタン酸バリウム粉末となる。さらに、本発明の製造方法で製造されるチタン酸バリウム粉末は、凝集粒子が少なく凝集の程度も軽いため、凝集を壊すために必要な粉碎エネルギーが小さく、短時間のボールミルや振動ミルにより凝集の除去を行うことができ、しかも、ボールミルや振動ミルのボールの欠損による粗大異物混入、およびミルパッキングによる凝集粒子発生等を防止することができる。

【0024】

本発明のチタン酸バリウム粉末は、低温焼結性、分散性、充填特性に優れており、得られる焼結体はポアが少なく、その表面は滑らかで、表面の1mm×1mmの範囲で大きさが0.5μm以上のポアや突起は殆どない。したがって積層コンデンサ、誘電体フィルター、PDP表示電極の絶縁体、無機ELの誘電体層等の原料として好適である。その中でも、軽装密度が1.4g/cm³以上であり、かつ重装密度が1.8g/cm³以上であるチタン酸バリウム粉末は、積層コンデンサを製造するときに用いられるドクターブレード成形法において、ドクターブレード形成用のチタン酸バリウム粉末スラリーを製造するときに使用する溶媒量が少ないので、積層コンデンサ用原料としてさらに好適である。ここで用いる溶媒としては、有機溶媒ではトルエン、エタノール、アセトン等の通常の有機溶媒を使用することができ、水系溶媒では、水にはチタン酸バリウムが溶解することから、アンモニア、炭酸アンモニア、炭酸水素アンモニウム等でアルカリ性に調整してチタン酸バリウムの溶解を防止した水系溶媒を使用することができる。また分散剤としては、カチオン系、アニオン系、ポリエステル系、ポリカルボン酸アミン、ビニル系の化合物等を用いることができる。また、必要であれば、有機溶媒中で解砕することも可能であり、超

音波分散、ボールミル、振動ミル、ロッドミル等を採用することができる。成形方法としては、スリップキャスト、テープ成形等を採用することができる。

【0025】

また、チタン酸バリウムを用いた積層コンデンサにおいては、チタン酸バリウム焼結体からなる誘電体層の一層の厚みが薄いほど、単位体積当りのコンデンサの電気容量が高くなるため、誘電体層を薄くすることが求められている。そして、近年 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることが検討されており、このような薄い誘電体層を製造するために、原料となるチタン酸バリウム粉末に対しても、より微粒の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下である微細な粉末が求められているので、本発明のチタン酸バリウム粉末のうち平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒のものは誘電体層の薄いコンデンサの製造用に好適である。さらに、近年はチタン酸バリウム粉末を樹脂と混練し、焼結せずに基板の中に充填して成形するビルドアップ基板が開発されており、本発明のチタン酸バリウム粉末の中でも、軽装密度と重装嵩密度が高い粉末は、樹脂に高密度に充填することができるので、ビルドアップ基板用の原料としても好適である。

【実施例】

【0026】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

以下の実施例においては、焼成は2回行った。1回目の焼成は、 200°C 以上でチタン酸バリウムが生成する温度未満の温度範囲において、ハロゲンを含む気中にチタン化合物とバリウム化合物を含む混合物を曝露し、その後加熱を続け、チタン酸バリウムが生成する温度以上においては、空気中で該混合物を加熱して行った。焼成した後に得られた粉末を水洗し、さらに空気中で 800°C 以上 1100°C 以下の範囲の温度で保持して2回目の焼成を行った。

1. 平均粒子径の測定

平均粒子径は、粉末を 0.2 重量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に分散させ、超音波処理を実施した後に、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置（英国マルバーン社製、マスターサイザー2000型）を用いて測定した。

【0027】

2. BET比表面積、BET比表面積相当径の測定

粉末のBET比表面積は、BET1点法によるBET比表面積測定装置（島津製作所製、フローソープII2300型）により測定した。BET比表面積相当径は、得られたBET比表面積の値から、 $6 \div (\text{チタン酸バリウムの理論密度 (g/cm}^3\text{)}) \div (\text{BET比表面積 (m}^2/\text{g)})$ により算出したBET比表面積相当径(μm)を用いた。なおチタン酸バリウムの理論密度は正方晶の 6.02 g/cm^3 を用いた。

【0028】

3. 生成相同定、 c/a の測定

X線回折測定装置（リガク製、RINT型）により生成相を同定した。また得られたX線回折パターンをリートベルト法により解析し、 a 軸と c 軸の比 c/a を求めた。

【0029】

4. Ba/Ti比の測定

蛍光X線装置（フィリップス社（オランダ）製、PW1480型）を用い、BaとTiのピーク強度を測定した。化学分析で組成を求めた標準試料から検量線を作成し、それを用いてBa/Ti比を求めた。

【0030】

5. ハロゲン含有量の測定

蛍光X線装置（フィリップス社（オランダ）製、PW1480型）を用い、ハロゲンに対応するピークの強度を測定した。また粒子を酸溶解後、化学滴定法により塩素量を測定し、標準試料のピークを用いてピーク強度比からハロゲン量を算出した。

【0031】

6. 粒子密度の測定

密度測定装置（ユアサイオニクス製、ウルトラピクノメータUPY-4型）を用い、粉末の粒子の平均密度を測定した。120℃で乾燥させた粉末を300 kg/cm²の圧力で一軸成形したペレットを試料として測定した。

【0032】

7. 軽装嵩密度の測定

50 gの粉末を用い、ガラス製100 mLのメスシリンダーに粉末を投入し、その時の体積を読みとり、質量を体積で除して軽装嵩密度を算出した。その後、5 cmの高さから100回落下させてタッピングを行い、再び体積を読みとり、質量を体積で除して重装嵩密度を算出した。なお、100回のタッピングの途中で粉末の体積減少は飽和していることを確認の上で測定を行った。

【0033】

8. 成形体嵩密度、焼結体嵩密度の測定

成形体の嵩密度は、成形体のサイズを測定して得られた体積と測定した質量から算出した。焼結体の密度は、水を用いたアルキメデス法により求めた。

【0034】

9. スラリー粘度の測定

粉末にその質量の1/3倍のエタノールを加え、さらにサンノプロ社製分散剤SN-9228（商品名）を粉末の0.2重量%加えた後、攪拌ならびに超音波分散処理を施して75重量%のスラリーを作製した。B型粘度計を用い、No. 4ローターで12 rpmの条件で粘度を測定した。

【0035】

実施例1

炭酸バリウム（日本化学製、LC-1（商品名）、BET比表面積10.2 m²/g）、二酸化チタン（石原テクノ製、PT-401M（商品名）、BET比表面積20.7 m²/g、ルチル化率50.7%）の強熱減量（700℃に加熱して水分や揮発成分を除去したときの重量減少）を測定し、水分等の揮発成分による重量のずれを補正して、炭酸バリウムと二酸化チタンのモル比が1:1となるように計約1.1 kgの粉末を秤量した。10 Lポリエチレン製ポットおよび15 mmφの鉄芯入りプラスチックボールを用い、乾式ボールミルで秤量した混合粉末を20時間混合した。混合後のBET比表面積は13.8 m²/gであった。混合物をTG-DTAにより分析した結果、チタン酸バリウムの生成温度は820℃であった。混合物を石英ガラス製炉芯管を有する管状炉（炉芯管体積20 L）を用いて焼成した。炉内を窒素雰囲気として昇温を開始し、600℃で塩化水素3体積%-窒素97体積%の雰囲気を導入し、700℃で空気雰囲気に切り替えて950℃まで昇温し、950℃で2時間保持して1回目の焼成を行った。なお、焼成雰囲気の圧力は全て大気圧（約0.1 MPa）である。焼成後、得られたチタン酸バリウム粉末を濃度0.8重量%の炭酸水素アンモニウム水溶液に分散させ、濾過し、洗浄した。洗浄後の粉末を130℃で乾燥させ、空気雰囲気中において900℃で3時間保持して2回目の焼成を行った。さらに粉末を10 Lポリエチレン製ポットおよび15 mmφの鉄芯入りプラスチックボールを用いたボールミルにより20時間粉碎した。

【0036】

得られた粉末はX線回折分析の結果BaTiO₃単相であり、c/aは1.0095であった。平均粒子径は0.130 μmであった。BET比表面積は8.57 m²/gであり、BET径比は1.12であった。粒子嵩密度は5.88 g/cm³、蛍光X線によるBa/Ti比は1.000、塩素含有量は26重量ppmであった。また軽装嵩密度は1.61 g/cm³、重装嵩密度は2.04 g/cm³であった。

【0037】

次にこの粉末をエタノール中に分散させ、75重量%のスラリーとして粘度を測定したところ、13160 mPa・sとなった。また、粉末を一軸プレスにより13 mmφの円筒形状に成形し、さらに静水圧プレス機で2.5 t/cm²の圧力を加えて成形体を作製

した。この成形体の嵩密度は 3.65 g/cm^3 であった。この成形体を空气中 1200°C で3時間保持して焼結し、得られた焼結体の密度を測定したところ、 5.74 g/cm^3 (理論密度の95.3%) となった。

【0038】

【表1】

	ハロゲン含有雰囲気と曝露温度	1回目 空気中加 熱温度	c/a	平均粒径 (μm)	BET (m^2/g)	BET径比	粒子密度 (g/cm^3)	Ba/Ti比	塩素含 有量 (ppm)	軽装嵩 密度 (g/cm^3)	重装嵩 密度 (g/cm^3)	成形体 密度 (g/cm^3)	焼結体 密度 (g/cm^3)	スラリー 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
実施例1	HCl:3% 600-700°C	950°C	1.0095	0.130	8.57	1.12	5.88	1.000	26	1.61	2.04	3.65	5.74	13160
実施例2	HCl:3% 600-700°C	900°C	1.0089	0.130	8.65	1.13	5.86	1.001	35	1.55	2.00	3.59	5.76	
実施例3	HCl:3% 600-700°C	850°C	1.0097	0.145	7.27	1.06		0.998	46	1.44	2.00			
実施例4	HCl:3% 600-700°C	950°C	1.0095	0.185	6.49	1.20		0.997	29	1.45	1.92			
実施例5	HCl:3% 600-700°C	900°C	1.0096	0.159	7.12	1.14		0.998		1.47	2.00			
実施例6	HCl:10% 600-700°C	950°C	1.0083	0.160	7.19	1.15		0.998		1.56	2.01			
比較例1	空気雰囲気	950°C	1.0073	0.162	7.30	1.19	5.84	0.998		1.40	1.78	3.39	4.94	
比較例2	空気雰囲気	850°C		多種の化合物が生成										
比較例3	HCl:3% 600-950°C	950°C	1.0085	0.282	6.69	1.89		0.996	260	1.33	1.88			
比較例4	(水熱合成)	600°C	1.0007	0.131	11.1	1.46	5.76	0.997	57	1.08	1.45	3.28	5.16	
比較例5	(水熱合成)	800°C	1.0060	0.389	7.26	2.83		0.997		1.07	1.45	3.50	4.98	26460

【0039】

実施例2

1回目の焼成温度を900℃に変更した以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、 c/a は1.0089であった。平均粒子径は0.130μmであった。BET比表面積は8.65m²/gであり、BET径比は1.13であった。粒子の平均密度は5.86g/cm³、蛍光X線によるBa/Ti比は1.001、塩素含有量は35重量ppmであった。また軽装嵩密度は1.55g/cm³、重装嵩密度は2.00g/cm³であった。実施例1と同様にして焼結した結果、成形体密度は3.59g/cm³、焼結体密度は5.76g/cm³（理論密度の95.7%）であった。

【0040】

実施例3

1回目の焼成温度を850℃に変更し、2回目の温度を1000℃とした以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、 c/a は1.0097であった。平均粒子径は0.145μmであった。BET比表面積は7.27m²/gであり、BET径比は1.06であった。また軽装嵩密度は1.44g/cm³、重装嵩密度は2.00g/cm³であった。蛍光X線によるBa/Ti比は0.998、塩素含有量は46重量ppmであった。

【0041】

実施例4

2回目の焼成温度を950℃とした以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、 c/a は1.0095であった。平均粒子径は0.185μmであった。BET比表面積は6.49m²/gであり、BET径比は1.20であった。また軽装嵩密度は1.45g/cm³、重装嵩密度は1.92g/cm³であった。蛍光X線によるBa/Ti比は0.997、塩素含有量は29重量ppmであった。

【0042】

実施例5

1回目の焼成温度を900℃に変更した以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、 c/a は1.0096であった。平均粒子径は0.159μmであった。BET比表面積は7.12m²/gであり、BET径比は1.14であった。また軽装嵩密度は1.47g/cm³、重装嵩密度は2.00g/cm³であった。蛍光X線によるBa/Ti比は0.998であった。

【0043】

実施例6

600℃で導入した雰囲気ガスを、塩化水素10体積%-窒素90体積%に変更した以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、 c/a は1.0083であった。平均粒子径は0.160μmであった。BET比表面積は7.19m²/gであり、BET径比は1.15であった。また軽装嵩密度は1.56g/cm³、重装嵩密度は2.01g/cm³であった。蛍光X線によるBa/Ti比は0.998であった。

【0044】

実施例7

実施例1で得られたチタン酸バリウム粉末を用い、溶媒としてトルエン/エタノールの1:9混合溶液を加えて濃度50重量%とし、サンノプロ製SN-9228（商品名）を分散剤として加え（チタン酸バリウム粉末に対して1重量%となる量を加えた。）、ハイプラボール（商品名、鉄芯入りナイロン製ボール）を用いたボールミルにより2時間粉碎・混合してスラリーを得た。該スラリーを用い、スリップキャスト法により成形を行い、成形体を乾燥した後、空気雰囲気中にて1200℃で3時間保持して焼結した。焼結体密度は5.75g/cm³（理論密度の95.6%）まで上昇した。得られた焼結体の表面の5mm×5mmの範囲を走査電子顕微鏡で観察したが0.5μm以上の大きさのポア（

空孔)や突起は見られなかった。

【0045】

実施例8

実施例2で得られたチタン酸バリウム粉末を用い、溶媒としてトルエン/エタノールの1:9混合溶液を加えて濃度50重量%とし、サンノブコ製テキサホール(商品名)を分散剤として加え(チタン酸バリウム粉末に対して1重量%となる量を加えた。)、ハイラボール(商品名、鉄芯入りナイロン製ボール)を用いたボールミルにより2時間粉碎・混合してスラリーを得た。該スラリーを用い、スリップキャスト法により成形を行い、成形体を乾燥した後、空気雰囲気中にて1200℃で3時間保持して焼結した。焼結体密度は 5.69 g/cm^3 (理論密度の94.6%)まで上昇した。得られた焼結体の表面の $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の範囲を走査電子顕微鏡で観察したが $0.5 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポアや突起は見られなかった。

【0046】

比較例1

全焼成工程を空気雰囲気で行った以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。得られた粉末はXRD分析の結果 BaTiO_3 単相であり、 c/a は1.0073であった。平均粒子径は $0.162 \mu\text{m}$ であった。BET比表面積は $7.30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET径比は1.19であった。粒子の平均密度は 5.84 g/cm^3 、蛍光X線による Ba/Ti 比は0.998であった。また軽装嵩密度は 1.40 g/cm^3 、重装嵩密度は 1.78 g/cm^3 であった。実施例1と同様にして焼結した結果、成形体密度は 3.39 g/cm^3 、焼結体密度は 4.94 g/cm^3 (理論密度の82.1%)であった。

【0047】

比較例2

1回目の焼成温度を850℃とし、全焼成工程を空気雰囲気で行った以外は実施例1と同様にして実施した。得られた粉末はXRD分析の結果 BaTiO_3 に加えて BaCO_3 、 BaO 、 TiO_2 が混在していた。

【0048】

比較例3

1回目の焼成において、600℃で塩化水素3体積%-窒素97体積%の雰囲気を導入した後、1回目の焼成の終了まで前記雰囲気とした以外は実施例1と同様にして焼成および洗浄を実施した。1回目の焼成直後の粉末のXRD分析では塩化バリウムの生成が認められた。洗浄・再焼成後に得られた粉末はXRD分析の結果 BaTiO_3 単相であり、 c/a は1.0085であった。平均粒径は $0.282 \mu\text{m}$ であり、 $3 \mu\text{m}$ 以上の粗粒子が認められた。BET比表面積は $6.69 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET径比は1.89であった。また軽装嵩密度は 1.33 g/cm^3 、重装嵩密度は 1.88 g/cm^3 であった。蛍光X線による Ba/Ti 比は0.996、塩素含有量は260重量ppmであった。

【0049】

比較例4

二酸化チタンに換算して 2.5 mol/L となるよう水で希釈した四塩化チタン水溶液(住友シチックス製)と、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を、pHコントローラーによって中和液のpHが3.7~4.3の範囲になるように調整しながら、氷で冷やしたイオン交換水1Lに注液した。得られた水和二酸化チタンの沈殿を吸引濾過器を用いて濾過、洗浄した。なおこの沈殿物を110℃で乾燥させた粉末のBET値は $200 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。二酸化チタン換算で15gの沈殿物を秤量し、イオン交換水を加えて懸濁液を作製し、さらに $\text{Ba}/\text{Ti}=1.4$ となるように水酸化バリウム8水和物(和光純薬社製)を添加し、溶液をオートクレーブで150℃で1時間水熱処理を行った。水熱処理後、溶液中の固形物を濾過、洗浄し、110℃で乾燥させ、さらに空気雰囲気中600℃で焼成した。得られた粉末はXRD分析の結果 BaTiO_3 単相であり、 c/a は1.0007であった。平均粒径は $0.131 \mu\text{m}$ であった。BET比表面積は 11.1 m^2

／gであり、BET径比は1.46であった。粒子の平均密度は 5.76 g/cm^3 、蛍光X線によるBa/Ti比は0.997、塩素含有量は57重量ppmであった。また軽装嵩密度は 1.08 g/cm^3 、重装嵩密度は 1.45 g/cm^3 であった。実施例1と同様にして焼結した結果、成形体密度は 3.28 g/cm^3 、焼結体密度は 5.16 g/cm^3 （理論密度の85.7%）であった。

【0050】

比較例 5

比較例4と同条件で水熱処理を行い、焼成温度を 800°C に変更した以外は比較例4と同様にして実施した。得られた粉末はXRD分析の結果BaTiO₃単相であり、c/aは1.0060であった。平均粒子径は $0.389 \mu\text{m}$ であった。BET比表面積は $7.26 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET径比は2.83であった。また軽装嵩密度は 1.07 g/cm^3 、重装嵩密度は 1.45 g/cm^3 であった。この粉末をエタノール中に分散させ、75重量%のスラリーとして粘度を測定したところ、 $26460 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ となった。実施例1と同様にして焼結した結果、成形体密度は 3.50 g/cm^3 、焼結体密度は 4.98 g/cm^3 （理論密度の82.7%）であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

低温焼結性に優れたチタン酸バリウム粉末およびその製造方法を提供する。

【解決手段】

ペロブスカイト構造の a 軸と c 軸の長さ比 c/a が 1.008 以上であり、平均粒径を BET 比表面積相当径で除した値が 1 以上 1.5 以下である BaTiO₃ 粉末。Ti 化合物と Ba 化合物を含む混合物であって、焼成により BaTiO₃ を与える混合物を BaTiO₃ が生成する温度以上で焼成することによる BaTiO₃ の製造方法において、該混合物の焼成を、200℃以上であって BaTiO₃ が生成する温度未満の温度範囲において、塩素、臭素およびヨウ素の 1 種以上のハロゲンを含む雰囲気中に曝露し、その後 BaTiO₃ が生成する温度以上においては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素のいずれをも実質的に含有しない雰囲気中で加熱して行う BaTiO₃ 粉末の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 0 7 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社